

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-243984
 (43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

G02F 1/13
 C09K 19/02
 C09K 19/42

(21)Application number : 08-057653

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 14.03.1996

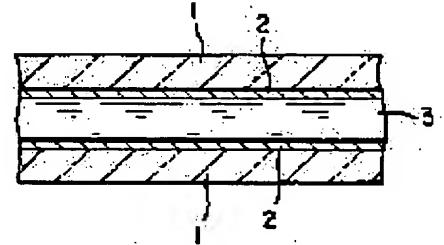
(72)Inventor : SANO KENJI

(54) LIQUID CRYSTAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to remarkably lower a driving voltage by incorporating bar-shaped liquid crystals and Dendrimer (R) or planar discotic liquid crystals into a liquid crystal layer.

SOLUTION: A liquid crystal cell is formed by arranging a pair of transparent substrates 1 formed with transparent electrodes 2 on their respective surfaces opposite to each other by disposing the transparent electrodes 2 on the inner side and the liquid crystal layer 3 is formed therebetween. The liquid crystal layer 3 contains the bar-shaped liquid crystal molecules and Dendrimer (R) or planar discotic liquid crystals. The bar-shaped liquid crystals are generally used nematic liquid crystals, cholesteric liquid crystals, etc. The discotic liquid crystals are planar liquid crystals having a structure in which other molecule structural parts extend radially to the central atom or molecule structural parts. Dendrimer (R) is the molecule which has the structure in which the other molecule structural part extends radially to the central atom or molecule structural part and in which the branching is larger the furtherer from the center and the mol.wt. thereof is at least ≥ 1000 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-243984

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. ⁶ G 0 2 F 1/13 C 0 9 K 19/02 19/42	識別記号 5 0 0	府内整理番号 F I G 0 2 F 1/13 C 0 9 K 19/02 19/42	技術表示箇所 5 0 0
--	---------------	---	-----------------

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-57653	(71)出願人 000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日 平成8年(1996)3月14日	(72)発明者 佐野 健二 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内 (74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 液晶素子

(57)【要約】

【課題】 従来よりも駆動電圧を大幅に低減できる液晶素子を提供する。

【解決手段】 互いに対向する表面にそれぞれ電極が形成された一対の基板と、これらの基板間に封入された液晶層とを有する液晶素子において、前記液晶層が棒状の液晶とデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶とを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】互いに対向する表面にそれぞれ電極が形成された一対の基板と、これらの基板間に封入された液晶層とを有する液晶素子において、前記液晶層が棒状の液晶とデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶とを含有することを特徴とする液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶素子に関し、特に駆動電圧を低減化した液晶素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶素子が各種の用途に用いられている。例えば、コンピュータの端末ディスプレイ、ノート型パソコンの表示パネル、カーナビゲーションシステムなどには反射型液晶表示素子が、投影型の映写装置には投写型液晶表示素子が使用されている。

【0003】また、高分子分散型液晶（PDL C）が開発され、窓の調光などの用途に使用されている。このPDL Cはポリマーマトリックス中に液晶が粒子のように浮かんだ形態になっている材料である。PDL Cを用いた液晶素子では、電圧無印加の場合にはポリマーの屈折率とランダム配向した液晶の屈折率との差が大きいため両者の界面において光が散乱するが、電圧を印加すると液晶が電界方向に配向してポリマーの屈折率と液晶の長軸または短軸方向のうちいずれか一方の屈折率とがほぼ一致するため透明になる。しかし、PDL Cを用いた液晶素子では比較的高い駆動電圧が必要であり、実用化されているのは窓の調光の用途だけである。

【0004】この欠点を改善するために、例えばネットワーク状のポリマーマトリックスを用いたポリマーネットワーク型液晶（PNL C）が開発されている。PNL Cを用いた液晶素子においては、PDL Cの場合のような屈折率の差はそれほど大きな問題ではなく、ポリマーネットワークにより液晶のダイレクターの向きを制御することが重要なポイントになっている。さらに最近では、ポリマーおよび液晶に加えてカイラル剤を添加することにより、ポリマーに対する液晶の量を多くし、より低電圧で駆動できる光散乱型液晶素子が試作されつつあ

る。しかし、これらの液晶素子でも、PDL Cを用いた液晶素子と比較してさほど大幅な駆動電圧の低減は実現していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来よりも駆動電圧を大幅に低減できる液晶素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶素子は、互いに対向する表面にそれぞれ電極が形成された一対の基板と、これらの基板間に封入された液晶層とを有する液晶素子において、前記液晶層が棒状の液晶とデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶とを含有することを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の液晶素子の基本的な構造は、図1に示すように、それぞれ表面に透明電極2、2を形成した一対の透明基板1、1を、透明電極2、2を内側にして互いに対向させて配置して液晶セルを形成し、これらの間に液晶層3を形成したものである。なお、透明電極2、2上に液晶配向膜を形成してもよい。本発明においては、前記液晶層3が棒状の液晶分子とデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶とを含有している。

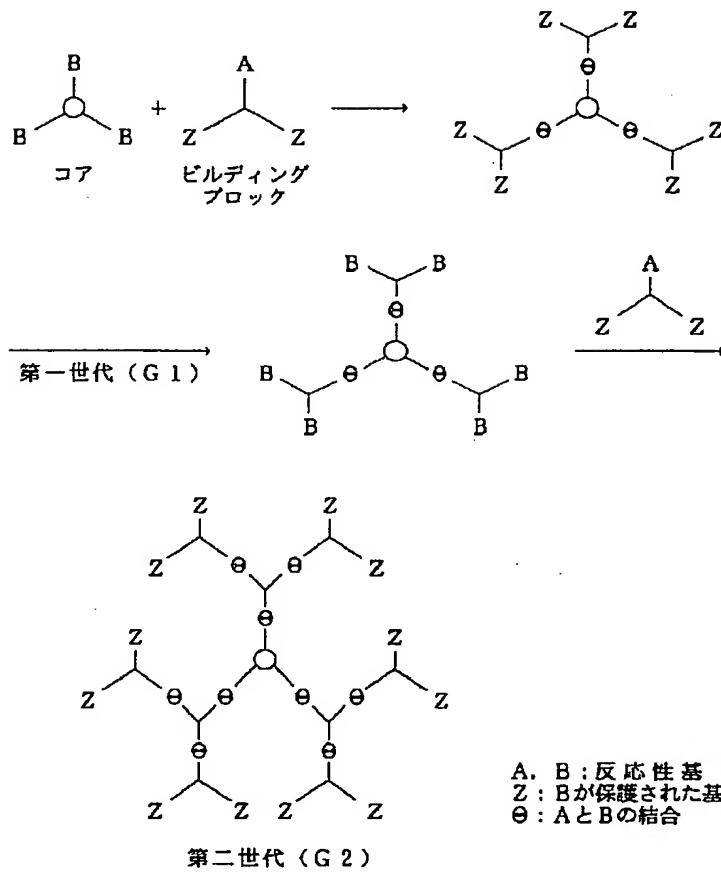
【0008】本発明において用いられるデンドリマーとは、中心の原子または分子構造部分に対して他の分子構造部分が放射状に伸びた構造を有し、中心から離れるにしたがって枝分かれが大きくなっている、分子量が少なくとも1000以上である分子である。デンドリマーには、いわゆるスターポリマーまたはスターバーストポリマーと呼ばれるものも含まれる。通常デンドリマーにおいては規則正しいフラクタル構造の枝分かれが形成されている。デンドリマーの合成法としては、以下に示すように（1）ダイバージェント法または（2）コンバージェント法が知られている。

【0009】

【化1】

³
(1) ダイバージェント法

4

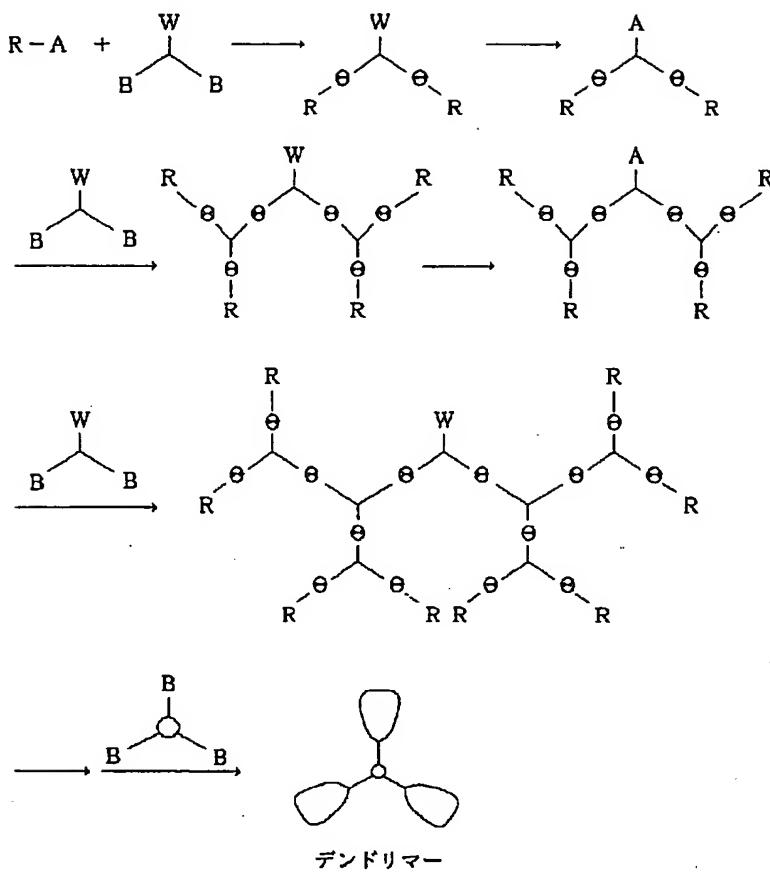


【0010】

【化2】

5
(2) コンバージェント法

(4)



デンドロン

A. B : 反応性基
W : Aが保護された基
Θ : AとBの結合

【0011】具体的なデンドリマーとしては以下のようなものが挙げられる。例えば、

ジェネレーション0.5

$[-\text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{Na})_2]_2$

ジェネレーション0

$[-\text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2)_2]_2$

ジェネレーション1

$[-\text{CH}_2 \text{N}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2)_2]_2]_2$

ジェネレーション1.5

$[-\text{CH}_2 \text{N}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{Na})_2]_2]_2]_2$

ジェネレーション2

$[-\text{CH}_2 \text{N}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2)_2]_2]_2]_2$

などである。さらに、上記のジェネレーション(世代)が1だけ上がるごとに末端基が4倍に増加したデンドリマーを用いることができる。

【0012】また、分子内に芳香族骨格を有し、液晶との親和性が良好なデンドリマーとして以下のようないわゆるアーチ型デンドリマーが挙げられる。例えば、 $((((((\text{Ph}-\text{CH}_2 \text{O})_2-\phi)_2-\phi)_2-\phi)_2-\phi)_2-\text{O}-\phi-$ $)_2 \text{C-Me}$ 、 $((((\text{Ph}-\text{O}-\phi-\text{CO})_2-\phi)_2-\text{O}-\phi-\text{CO})_2-\phi-\text{O}-\text{OMe}$ (式中、 ϕ は芳香族骨格)などである。

【0013】本発明において用いられるディスコティック液晶は、中心の原子または分子構造部分に対して他の分子構造部分が放射状に伸びた構造を有する平面状の液晶である。ディスコティック液晶の例としては、中心構造に金属錯体を有するもの、例えばフタロシアニン系、 β -ジケトン系、ジチオレン金属錯体系、ポルフィリン系、ビス(グリオキシマート)金属系またはジヒドロキシテトラアルキルジソキサン系のディスコティック液晶や、有機ケイ素系のディスコティック液晶が挙げられ

る。

【0014】本発明において用いられる棒状の液晶は、一般的に使用されているネマチック液晶、コレステリック液晶、スマートチック液晶、強誘電性液晶、反強誘電性液晶のいずれでもよく、さらに所望の特性を得るためにこれらの液晶の混合物でもよい。

【0015】本発明の液晶素子を構成する液晶層では、棒状の液晶分子のダイレクターの向きは、デンドリマーまたはディスコティック液晶の末端の放射状に延びた分子構造に沿った方向に強制される。そして、隣接するデンドリマーまたはディスコティック液晶の周囲に存在する棒状の液晶分子は互いにダイレクターの向きが異なるので、両者の界面にディスクリネーションが発生する。この結果、これらの界面における光散乱が顕著になる。

【0016】この状態から、液晶素子を構成する一対の基板表面にそれぞれ形成された電極に電圧を印加して棒状の液晶を電界方向に配向させると、上述した光散乱が起らなくなる。本発明の液晶素子は、従来のようにポリマーマトリックス中に液晶を分散させた液晶層を有する液晶素子と異なり、デンドリマーまたはディスコティック液晶の末端の放射状に延びた分子構造が棒状の液晶分子の動きを規制する力は弱いので、電界印加時に極めて容易に電界による配向が起こり、低電圧で駆動することができる。

【0017】本発明において、棒状の液晶（LC）とデンドリマーまたはディスコティック液晶との配合比は重量比で、デンドリマー/LC=0.05~1.5、ディスコティック液晶/LC=0.1~1とすることが好ましい。この理由は、デンドリマーまたはディスコティック液晶が少なすぎると、棒状の液晶分子のダイレクターを放射状に向ける効果が得られず光散乱に基づく液晶層の白濁が不十分となるおそれがあり、逆にデンドリマーまたはディスコティック液晶が多すぎると、本発明の液晶素子を表示素子に適用した際にコントラストが低下する傾向があるためである。

【0018】本発明の液晶素子を構成する液晶層には、棒状の液晶およびデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶に加えて、不斉炭素を含むいわゆるカイラル剤を添加してもよい。カイラル剤の例としては、プロピオン酸コレステリル、4-(4-シアノベンジリデンアミノ)桂皮酸2-メチルブチルエステル、安息香酸コレステリルエステル、4-(2'-メチルブチル)ビフェニル-4'カルボン酸4-オクチルオキシフェニルエステル、1-クロロ-2-メチル酪酸4-ヘプチルオキシビフェニルエステルなどが挙げられる。カイラル剤を添加した場合、液晶層中に部分的にコレステリック液晶相のドメインが形成されるので、コントラストを向上することができる。

【0019】本発明において、棒状の液晶（LC）とカイラル剤との配合比は重量比でカイラル剤/LC=0.

0.01~0.5とすることが好ましい。カイラル剤はごく少量添加しただけでも光散乱に効果的に働いて液晶層を白濁させるのに有利になる。しかし、カイラル剤が多くすると電界を印加しても液晶が動きにくくなるので好ましくない。

【0020】なお以上は、棒状の液晶（LC）とデンドリマーまたは平面状のディスコティック液晶との均一な混合物を用いる場合について説明したが、本発明の液晶素子における液晶層の形態はこれに限定されない。例えば、基板表面に形成された電極上にデンドリマーまたはディスコティック液晶を予め結合させ、こうした基板間に棒状の液晶を封入したものであっても構わない。またこの場合、予め電極表面をシランカップリング剤などで処理した後、デンドリマーまたはディスコティック液晶を反応させてもよい。すなわち、本発明で用いられるデンドリマーや平面状の非常に嵩高い分子骨格を有していることに起因し、上述したように液晶層中で基板の電極表面近傍に偏在していたとしても、液晶層全体に亘って棒状の液晶分子のダイレクターの向きに影響を与え、液晶層を十分に白濁させることが可能である。

【0021】本発明の液晶素子は、光散乱モードの液晶表示素子として使用することができる。また、本発明の液晶素子は、窓の調光に適用して日光の入射の調節や目隠しに用いることもできる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

分子量1429.88のスターバースト・シェネレーション1（PAMAM）デンドリマー（アルドリッヂ社製）の20wt%メタノール溶液を0.05g、0.25gまたは0.5g秤量し、それぞれ0.1gの棒状のネマチック液晶5CB（メルク社製）と混合した後、加熱攪拌しながらメタノールを蒸発させて3種の液晶混合物を調製した。このとき蒸発温度を50°C以上とし、等方性液体の状態を5分以上保った。

【0023】まず、ITO電極を形成していない2枚のガラス基板を互いに対向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含むエポキシ樹脂で接着し、3つのセルを作製した。これらのセル内にそれぞれ上記の3種の液晶混合物を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、いずれの液晶セルでもきれいな繰り返し模様が観測され、光散乱を誘発する微細な組織が形成されていることが確認された。これらの液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のまま透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。

【0024】次に、2枚のITO/Gラス基板を互いに對向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含

むエポキシ樹脂で接着し、3つのセルを作製した。これらのセル内にそれぞれ上記の3種の液晶混合物を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、いずれの液晶セルでも光散乱を誘発する微細な組織が形成されていることが確認された。ただし、観察された繰り返し模様はITO電極が形成されていないガラス基板を用いて作製された液晶セルの場合と比較して若干乱れていた。これは、ITO電極の表面が針状の構造になっているためであると考えられる。これらの液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のままで透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。

【0025】これらの液晶セルについて、最大値を±10Vまで変化させて周波数1kHzの交流電圧を印加して駆動する実験を行った。その結果、最大値が約±3Vの交流電圧を印加したときに透明になり、クロスニコル下で背景の黒色が見える状態になった。

【0026】実施例2

分子量1429.88のスターバースト・ジェネレーション1(PAMAM)デンドリマー(アルドリッヂ社製)の20wt%メタノール溶液0.5g秤量し、0.1gの棒状のネマチック液晶5CB(メルク社製)と混合した後、加熱攪拌しながらメタノールを蒸発させて液晶混合物を調製した。このとき蒸発温度を50°C以上とし、等方性液体の状態を5分以上保った。さらに、これにカイラル剤として0.01gの4-(4-シアノベンジリデンアミノ)桂皮酸2-メチルブチルエステルを添加し加熱して等方性液体の状態で混合した。

【0027】次に、2枚のITO/ガラス基板を互いに対向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含むエポキシ樹脂で接着してセルを作製した。このセル内に上記の液晶混合物を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。この液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、光散乱を誘発する微細な組織が形成されていることが確認された。この液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のままで透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。このときの白濁の度合は実施例1の場合よりも大きいことが確認された。

【0028】この液晶セルに最大値を±10Vまで変化させて周波数1kHzの交流電圧を印加して駆動する実験を行った。その結果、最大値が約±5Vの交流電圧を印加したときに透明になり、クロスニコル下で背景の黒色が見える状態になった。

【0029】実施例3

50ccの水にシランカップリング剤として0.5gのTSL8345(東芝シリコーン製)を溶解し、酢酸を

加えてpHを3に調整した。この溶液に予め濃塩酸に浸漬して表面処理したガラス基板を入れて室温で5時間放置してシランカップリング剤処理を行った後、ガラス基板を水洗して乾燥した。一方、50ccのTHF(テトラヒドロフラン)に0.5gのテレフタル酸および0.5gのDCC(ジシクロヘキシリカルボジイミド)を混合して0°Cに保持した。この溶液に上記ガラス基板を浸漬して反応させた。このような処理により、ガラス基板の表面ではシランカップリング剤にテレフタル酸が結合し、表面にカルボキシル基が露出している状態になっている。

【0030】また、50ccのTHFにジェネレーション1デンドリマー:[-CH₂-N(CH₂CH₂CONHCH₂CH₂N(CH₂CH₂CONHCH₂CH₂NH₂)₂]_n]の20wt%メタノール溶液5ccを滴下し、2g(大過剰)のDCCを溶解して0°Cに保持した。この溶液に上記ガラス基板を浸漬して5時間反応させた後、ガラス基板をTHFでよく洗浄して乾燥した。この結果、ガラス基板の表面にデンドリマーが被着・結合した状態になっている。

【0031】このようにして作製された2枚のガラス基板を互いに対向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含むエポキシ樹脂で接着してセルを作製した。このセル内にネマチック液晶として5CB(メルク社製)を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。この液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のままで透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。このときの白濁の度合は実施例2のようにカイラル剤を添加した場合と同程度であった。

【0032】次に、ITO付きガラス基板を用いた以外は全く同様のセルを作製し、このセル内にネマチック液晶として5CB(メルク社製)を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。この液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のままで透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。このときの白濁の度合は実施例2のようにカイラル剤を添加した場合と同程度であった。

【0033】この液晶セルに最大値を±10Vまで変化させて周波数1kHzの交流電圧を印加して駆動する実験を行った。その結果、最大値が約±7Vの交流電圧を印加したときに透明になり、クロスニコル下で背景の黒色が見える状態になった。

【0034】実施例4

Ph(OOCOC₆H₄)_n [式中、Phはフェニル基を示す]で表される平面状のディスコティック液晶を合成した。このディスコティック液晶0.1gと、1gの5CB(メルク製)とを50°Cに加熱して混合して液晶混

合物とした。

【0035】次に、2枚のITO／ガラス基板を互いに対向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含むエポキシ樹脂で接着してセルを作製した。このセル内に上記の液晶混合物を等方性液体として注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、室温に戻した。この液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、光散乱を誘発する微細な組織が形成されていることが確認された。この液晶セルをクロスニコル下で下方から光を照射して観察した場合、セルを回転させても白濁状態のままで透過光に全く変化がなく、光散乱状態にあることが確認された。

【0036】これらの液晶セルについて、最大値を±10Vまで変化させて周波数1kHzの交流電圧を印加して駆動する実験を行った。その結果、最大値が約±4Vの交流電圧を印加したときに透明になり、クロスニコル下で背景の黒色が見える状態になった。

【0037】比較例

反応性モノマーとして0.4gのエチルヘキシリアクリレート（和光純薬製）、反応性オリゴマーとして0.25gのKAYARADHX-620（日本化薬製）、光重合開始剤として0.025gのダロキュア1173*

*（メルク製）および液晶として2gの5CB（メルク製）を混合して、高分子分散型液晶の原料混合物を調製した。

【0038】次に、2枚のITO／ガラス基板を互いに対向させて配置し、周縁部を5μm径のスペーサーを含むエポキシ樹脂で接着してセルを作製した。このセル内に上記の混合物を注入し、注入口をエポキシ樹脂で封止した後、紫外線を照射して硬化させた。この液晶セルは白濁しており、光散乱状態にあることが確認された。しかし、この液晶セルに交流電圧を印加して透明状態にするには、最大値±20Vが必要であった。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、従来よりも駆動電圧を大幅に低減できる液晶素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る液晶素子の構成を示す断面図。

【符号の説明】

1…透明基板

2…透明電極

3…液晶層

【図1】

